

PERMANENT MAGNET MATERIAL HAVING SUPERIOR CORROSION RESISTANCE AND ITS MANUFACTURE

Publication number: JP61130453

Publication date: 1986-06-18

Inventor: HAMADA SHIGEKI; HAYAKAWA TETSU HARU

Applicant: SUMITOMO SPEC METALS

Classification:

- International: C22C38/00; C25D13/06; C25D13/12; H01F1/04;
H01F1/053; H01F41/02; C22C38/00; C25D13/04;
C25D13/12; H01F1/032; H01F41/02; (IPC1-7):
C22C38/00; C25D13/06; H01F1/04

- european:

Application number: JP19840252678 19841128

Priority number(s): JP19840252678 19841128

Report a data error here

Abstract of JP61130453

PURPOSE: To inhibit the surface oxidation of a permanent magnet body and to prevent deterioration in the magnetic characteristics by coating the surface of the magnet body with a prescribed percentage of a rare earth element, B and Fe with paint by electrodeposition to form a corrosion resistant resin layer. **CONSTITUTION:** A permanent magnet body containing, by atom, 3-30% one or more kinds of rare earth elements including Y, 2-28% B and 42-90% Fe as the principal components and having a tetragonal phase as the principal phase is manufactured. The magnet body is immersed in water paint and coated by electrodeposition to form a corrosion resistant resin layer on the surface. By the resin layer, the surface oxidation of the magnet body is suppressed, and deterioration in the magnetic characteristics is prevented.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑪ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)6月18日

C 22 C 38/00

7619-4K

C 25 D 13/06

7141-4K

H 01 F 1/04

7354-5E

審査請求 未請求 発明の数 2 (全6頁)

⑭ 発明の名称 耐食性のすぐれた永久磁石材料及びその製造方法

⑮ 特 願 昭59-252678

⑯ 出 願 昭59(1984)11月28日

⑰ 発 明 者 浜 田 隆 樹 大阪府三島郡島本町江川二丁目15-17 住友特殊金属株式会社山崎製作所内

⑱ 発 明 者 早 川 徹 治 大阪府三島郡島本町江川二丁目15-17 住友特殊金属株式会社山崎製作所内

⑲ 出 願 人 住友特殊金属株式会社 大阪市東区北浜5丁目22番地

⑳ 代 理 人 弁理士 押田 良久

明 細 書

1. 発明の名称

耐食性のすぐれた永久磁石材料及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

1 R (但しRはYを含む希土類元素のうち少なくとも1種) 8原子%~30原子%、B 2原子%~28原子%、Fe 42原子%~90原子%を主成分とし主相が正方晶相からなる永久磁石体表面に電着塗装による耐食性樹脂層を有することを特徴する耐食性のすぐれた永久磁石材料。

2 R (但しRはYを含む希土類元素のうち少なくとも1種) 8原子%~30原子%、B 2原子%~28原子%、Fe 42原子%~90原子%を主成分とし主相が正方晶相からなる永久磁石体を、水性塗料中に浸漬し、該永久磁石体を陽極あるいは陰極とし、該永久磁石体と対極間に直流電流を給電し、該永久磁石体全体に電気的に塗装を施し、表面に耐食性樹脂層を形成することを特徴とする耐食性にすぐれた永久磁石材料の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

利用産業分野

この発明は、R (RはYを含む希土類元素のうち少なくとも1種)、B、Feを主成分とする永久磁石材料に係り、永久磁石材料の耐食性を改善した希土類・ボロン・鉄系永久磁石材料及びその製造方法に関する。

背景技術

現在の代表的な永久磁石材料は、アルニコ、ハードフェライトおよび希土類コバルト磁石である。近年のコバルトの原料事情の不安定化に伴ない、コバルトを20~30wt%含むアルニコ磁石の需要は減り、鉄の酸化物を主成分とする安価なハードフェライトが磁石材料の主流を占めるようになった。一方、希土類コバルト磁石はコバルトを50~60wt%も含むうえ、希土類磁石中にあまり含まれていないSmを使用するため大変高価であるが、他の磁石に比べて、磁気特性が格段に高いため、主として小型で付加価値の高い磁気回路に多用されるようになった。

そこで、本発明者は先に、珪面なSmやCeを含有しない新しい高性能永久磁石としてFe-B-R系(RはYを含む希土類元素のうち少なくとも1種)永久磁石を提案した(特願昭57-145072号)。この永久磁石は、RとしてNdやPrを中心とする資源的に豊富な軽希土類を用い、Feを主成分として25MG0e以上の極めて高いエネルギー積を示す、すぐれた永久磁石である。

しかしながら、上記のすぐれた磁気特性を有するFe-B-R系磁気異方性焼結体からなる永久磁石は主成分として、空気中で酸化し次第に安定な酸化物を生成し易い希土類元素及び鉄を含有するため、磁気回路に組込んだ場合に、磁石表面に生成する酸化物により、磁気回路の出力低下及び磁気回路間のばらつきを惹起し、また、表面酸化物の脱落による周辺機器への汚染の問題があった。

そこで、上記のFe-B-R系永久磁石の耐食性の改善のため、磁石体表面にスプレー法あるいは浸漬法によって、耐食性樹脂層を被覆した永久磁石を提案(特願昭58-171907号)した。しかし、

に、前記の主相が正方晶相からなる永久磁石体を、水性塗料中に浸漬し、該永久磁石体を陽極あるいは陰極とし、該永久磁石体と対極間に直流電流を給電し、該永久磁石体全体に電気的に塗装を施し、表面に耐食性樹脂層を形成することの特徴とする耐食性にすぐれた永久磁石材料の製造方法である。

この発明は、本系永久磁石材料表面に生成する酸化物を抑制するため、該表面に膜厚が均一で、強固かつ安定な耐食性樹脂層を形成するものであり、この電着塗装による耐食性樹脂層を施すことによって、磁石体表面の酸化が抑制され、磁気特性が劣化することなくかつ長期にわたって安定する利点がある。

この発明における耐食性樹脂層を磁石材料表面に形成する方法は、永久磁石体を、水性塗料中に浸漬し、該永久磁石体を陽極あるいは陰極とし、該永久磁石体と対極間に直流電流を給電し、該永久磁石体全体に電気的に塗装を施し、表面に耐食性樹脂層を形成する電着塗装法であり、被処理磁石体を陽極にしたアニオン電着塗装法あるいは被

スプレー法による樹脂の塗装には方向性があるため、被処理物表面全体に均一な樹脂被膜を施すのに多大の工程、手間を要し、特に形状が複雑な異形磁石体に均一厚みの被膜を施すことは困難であり、また、浸漬法では樹脂被膜厚みが不均一になり、製品寸法精度が悪い問題があった。

発明の目的

この発明は、希土類・ボロン・鉄を主成分とする新規な永久磁石材料の耐食性を改善した希土類・ボロン・鉄を主成分とする永久磁石材料を目的とし、また、磁石材料表面に均一厚みの耐食性樹脂層を設けることができる製造方法を目的としている。

発明の構成と効果

この発明は、R(但しRはYを含む希土類元素のうち少なくとも1種)8原子%~30原子%、B 2原子%~28原子%、Fe 42原子%~90原子%を主成分とし主相が正方晶相からなる永久磁石体表面に電着塗装による耐食性樹脂層を有することを特徴する永久磁石材料であり、さら

に、前記の主相が正方晶相からなる永久磁石体を、水性塗料中に浸漬し、該永久磁石体を陽極あるいは陰極とし、該永久磁石体と対極間に直流電流を給電し、該永久磁石体全体に電気的に塗装を施し、表面に耐食性樹脂層を形成することの特徴とする耐食性にすぐれた永久磁石材料の製造方法である。

上記のアニオン電着塗装に使用される樹脂は、乾性油、ポリエステル、ポリブタジエン、エポキシエステル、ポリアクリル酸エステルなどを骨核としたポリカルボン酸樹脂であり、通常、有機アミンあるいは苛性カリ等の塩基で中和し、水溶液化あるいは水分散化されて負に荷電する。

また、カチオン電着塗装に使用される樹脂は、主として、エポキシ系樹脂、アクリル系樹脂などを骨核にしたポリアミノ樹脂で、通常、有機酸で中和し、水溶液化あるいは水分散化されて正に荷電する。

この発明において、永久磁石材料表面電着塗装によって、耐食性樹脂層の厚みは、5 μ m~30 μ mの厚みを得られる。

さらに、防錆、塗膜補強改善の目的で、上記の樹脂中に、酸化亜鉛、クロム酸亜鉛、クロム酸ストロンチウム、鉛丹などの防錆用顔料を含有していてもよく、あるいはベンゾトリアゾールを含有

するものでもよい。

この発明において、樹脂中に含有される上記の顔料は、樹脂量に対して、80%以下でよく、またベンゾトリアゾール量は樹脂量に対して、5%以下の含有でよい。

また、電着塗装法によって樹脂層を被着する前に、永久磁石体の表面に下地処理を施すのもよく、下地処理膜には、硝酸亜鉛、硝酸マンガン、等の硝酸塩被膜、あるいはクロム酸塩被膜が好ましく、下地処理の化成被膜厚みは、硝酸塩被膜の場合は、耐食性及び強度、コスト面から $3\mu\text{m}$ ～ $10\mu\text{m}$ 厚み、クロム酸塩の場合は $5\mu\text{m}$ 以下が好ましい。

また、この発明の永久磁石用合金は、結晶粒径が $1\sim 100\mu\text{m}$ の範囲にある正方晶系の結晶構造を有する化合物を少なくとも50 vol%以上と、体積比で 1%～50%の非磁性相（酸化物相を除く）を含むことを特徴とする。

したがって、この発明の永久磁石は、RとしてNdやPrを中心とする資源的に豊富な軽希土類を主に用い、Fe、B、R、を主成分とすることにより、

あって、8原子%未満では、結晶構造が α -鉄と同一構造の立方晶組織となるため、高磁気特性、特に高保磁力が得られず、30原子%を越えると、Rリッチな非磁性相が多くなり、残留磁束密度(B_r)が低下して、すぐれた特性の永久磁石が得られない。よって、希土類元素は、8原子%～30原子%の範囲とする。

Bは、新規な上記系永久磁石における、必須元素であって、2原子%未満では、菱面体組織となり、高い保磁力(H_{ic})は得られず、28原子%を越えると、Bリッチな非磁性相が多くなり、残留磁束密度(B_r)が低下するため、すぐれた永久磁石が得られない。よって、Bは、2原子%～28原子%の範囲とする。

Feは、新規な上記系永久磁石において、必須元素であり、42原子%未満では残留磁束密度(B_r)が低下し、90原子%を越えると、高い保磁力が得られないので、Feは42原子%～90原子%の含有とする。

また、この発明による永久磁石用合金において、

25MG Oe以上の極めて高いエネルギー積並びに、高残留磁束密度、高保持力を有し、かつ高い耐食性を有する、すぐれた永久磁石を安価に得ることができる。

永久磁石材料の限定理由

この発明の永久磁石に用いる希土類元素Rは、8原子%～30原子%のNd、Pr、Dy、Ho、Tbのうち少なくとも1種、あるいはさらに、La、Ce、Gd、Er、Eu、Pm、Tm、Yb、Yのうち少なくとも1種を含むものが好ましい。

又、通例Rのうち1種をもって足りるが、実用上は2種以上の混合物（ミッシュメタル、ジウム等）を入手上の便宜等の理由により用いることができる。

なお、このRは純希土類元素でなくてもよく、工業上入手可能な範囲で製造上不可避免の不純物を含有するものでも差支えない。

R（Yを含む希土類元素のうち少なくとも1種）は、新規な上記系永久磁石における、必須元素で

Feの一部をCoで置換することは、得られる磁石の磁気特性を損うことなく、温度特性を改善することができるが、Co置換量がFeの50%を越えると、逆に磁気特性が劣化するため、好ましくない。

また、この発明による永久磁石は、R、B、Feの他、工業的生産上不可避免の不純物の存在を許容できるが、Bの一部を4.0原子%以下のC、3.5原子%以下のP、2.5原子%以下のS、3.5原子%以下のCuのうち少なくとも1種、合計量で4.0原子%以下で置換することにより、永久磁石の製造性改善、低価格化が可能である。

また、下記添加元素のうち少なくとも1種は、R-B-Fe系永久磁石に対してその保磁力等を改善あるいは製造性の改善、低価格化に効果があるため添加する。しかし、保磁力改善のための添加に伴ない残留磁束密度(B_r)の低下を招来するので、従来のハードフェライト磁石の残留磁束密度と同等以上となる範囲での添加が望ましい。

9.5原子%以下のAl、4.5原子%以下のTi、9.5原子%以下のV、8.5原子%以下のCr、

8.0原子%以下のMn、5原子%以下のBi、
12.5原子%以下のNb、10.5原子%以下のTa、
9.5原子%以下のMo、9.5原子%以下のW、
2.5原子%以下のSb、7原子%以下のGe、
35原子%以下のSn、5.5原子%以下のZr、
5.5原子%以下のHfのうち少なくとも1種を添加含有、但し、2種以上含有する場合は、その最大含有量は当該添加元素のうち最大値を有するものの原子%以下の含有させることにより、永久磁石の高保磁力化が可能になる。

結晶相は主相が正方晶であることが、すぐれた磁気特性を有する焼結永久磁石を作製するのに不可欠である。

また、この発明の永久磁石は、磁場中プレス成型することにより磁氣的異方性磁石が得られ、また、無磁界中でプレス成型することにより、磁氣的等方性磁石を得ることができる。

この発明による永久磁石は、保磁力 $iH_c \geq 1$ K ϕ 、残留磁束密度 $B_r > 4$ KG、を示し、最大エネルギー積 $(BH)_{max}$ はハードフェライトと

同等以上となり、最も好ましい組成範囲では、
 $(BH)_{max} \geq 10$ MGOeを示し、最大値は25MGOe以上に達する。

また、この発明永久磁石用合金のRの主成分がその50%以上を軽希土類金属が占める場合で、R 12原子%~20原子%、B 4原子%~24原子%、Fe 65原子%~82原子%、を主成分とするとき、焼結磁石の場合最もすぐれた磁気特性を示し、特に軽希土類金属がNdの場合には、 $(BH)_{max}$ はその最大値が35MGOe以上に達する。

実施例

実施例1

出発原料として、純度99.9%の電解鉄、B 19.4%を含有し残部はFe及びAl、Si、C等の不純物からなるフェロボロン合金、純度99.7%以上のNdを使用し、これらを高周波溶解し、その後水冷銅鑄型に鑄造し、15Nd 8B 77Fe(原子%)なる組成の铸塊を得た。

その後インゴットを、スタンプミルにより粗粉砕し、次にボールミルにより粉砕し、粒度 $3\mu m$ の

微粉末を得た。

この微粉末を金型に挿入し、12K ϕ の磁界中で配向し、1.5 t/cm²の圧力で成形した。

得られた成形体を、1100℃、1時間、Ar中の条件で焼結し、その後放冷し、さらにAr中で600℃、2時間の時効処理を施して、永久磁石を作製した。

得られた永久磁石から外径20mm×内径10mm×厚み1.5mm寸法に試験片を切り出した。

カチオン電着塗料として、エポキシ系のエスビアCED、S-20(神東塗料株式会社製)を使用し、予めトリクレンにて脱脂した上記試験片を陰極とし、SUS 316材板を陽極とし、温度28℃、電圧150V、3分の条件で電着塗装を施した。

ついで、水洗し、風乾したのち、180℃で30分間保持して、表面に樹脂層を被着したこの発明による永久磁石体試験片を作製した。この試験片に耐食性試験と耐食性試験後の樹脂層の密着強度試験を行なった。また、樹脂層厚みと耐食性試験前後の磁気特性を測定した。試験結果及び測定結果

は第1表に示す。

また、比較のため、上記試験片に、エポキシ系塗料をスプレー法にて、表裏面に2回に分けて塗装し、さらに、80℃、1時間の乾燥処理を行ない、表面にスプレー法による塗膜を有する比較試験片を得た。この比較試験片に上記の実施例1と同一の試験及び測定を行ない、その結果を同様に第1表に示す。

耐食性試験は、上記試験片を60℃の温度、90%の湿度の雰囲気中200時間放置した場合の試験片の外観状況でもって評価した。

また、密着強度試験は、耐食性試験後の上記試験片を、粘着テープで1mm間隔の拵目部分を引張り、樹脂層が剥離するか否か(無剥離拵目数/全拵目数)で評価した。

実施例2

出発原料として、純度99.9%の電解鉄、電解コバルト、B 19.4%を含有し残部はFe及びAl、Si、C等の不純物からなるフェロボロン合金、純度99.7%以上のNdを使用し、これらを高周波溶解し、

その後水冷銅鑄型に鑄造し、16Nd 7B 10Co 67Fe。
(原子%)なる組成の鑄塊を得た。

その後インゴットを、スタンプミルにより粗粉碎し、次にボールミルにより粉碎し、粒度 3 μ mの微粉末を得た。

この微粉末を金型に挿入し、12K O₂の磁界中で配向し、1.5 t/cm²の圧力で成形した。

得られた成形体を、1100℃、1時間、Ar中、の条件で焼結し、その後放冷し、さらにAr中での600℃、2時間の時効処理を施して、永久磁石を作製した。

得られた永久磁石から外径20mm×内径10mm×厚み1.5mm寸法に試験片を切り出した。

アニオン電着塗料として、アクリル系のエスビアED、108-U(神東塗料株式会社製)を使用し、予めトリクレンにて脱脂した上記試験片を陽極とし、SUS 316材板を陰極とし、温度28℃、電圧230V、2分の条件で電着塗装を施した。

ついで、水洗し、風乾したのち、180℃で30分間保持して、表面に樹脂層を被着したこの発明に

製した。

得られた永久磁石から外径20mm×内径10mm×厚み1.5mm寸法に試験片を切り出した。

次に試験片をトリクレンにて脱脂したのち、亜鉛4.6 g/l、硝酸根17.8 g/lの硝酸塩溶液にて、75℃、3分間の浸漬処理した。

カチオン電着塗料として、エポキシ系のエスビアCED、S-20(神東塗料株式会社製)を使用し、上記試験片を陰極とし、SUS 316材板を陽極とし、温度28℃、電圧150V、3分の条件で電着塗装を施した。

ついで、水洗し、風乾したのち、180℃で30分間保持して、表面に樹脂層を被着したこの発明による永久磁石体試料片を作製した。この試験片に耐食性試験と耐食性試験後の樹脂層の密着強度試験を行なった。また、樹脂層厚みと耐食性試験前後の磁気特性を測定した。試験結果及び測定結果は第1表に示す。

以下余白

による永久磁石体試料片を作製した。この試験片に実施例1の同方法の耐食性試験と耐食性試験後の樹脂層の密着強度試験を行なった。また、樹脂層厚みと耐食性試験前後の磁気特性を測定した。試験結果及び測定結果は第1表に示す。

実施例3

出発原料として、純度99.9%の電解鉄、B 19.4%を含有し残部はFe及びMn、Si、C等の不純物からなるフェロボロン合金、純度99.7%以上のNd及びDy金属を使用し、これらを高周波溶解し、その後水冷銅鑄型に鑄造し、15Nd 1.5Dy 8B 75.5Fe。(原子%)なる組成の鑄塊を得た。

その後インゴットを、スタンプミルにより粗粉碎し、次にボールミルにより粉碎し、粒度 3 μ mの微粉末を得た。

この微粉末を金型に挿入し、12K O₂の磁界中で配向し、1.5 t/cm²の圧力で成形した。

得られた成形体を、1100℃、1時間、Ar中、の条件で焼結し、その後放冷し、さらにAr中での600℃、2時間の時効処理を施して、永久磁石を作

第 1 表

| | 樹脂層厚み μ m | 耐食性試験 外観状況 | 密着強度試験 | 磁気特性 | | | |
|------|------------------|-----------------|-----------------|----------|------------------------------|----------|------------------------------|
| | | | | 耐食性試験前 | | 耐食性試験後 | |
| | | | | Br kG | (BH) ^{max} MG Oe | Br kG | (BH) ^{max} MG Oe |
| 実施例1 | 14~16 | 良好 | 52/52 | 11.4 | 13.2 | 11.4 | 13.3 |
| 実施例2 | 9~11 | 良好 | 52/52 | 11.7 | 13.8 | 11.7 | 13.7 |
| 実施例3 | 18~21 | 良好 | 52/52 | 11.2 | 18.3 | 11.2 | 18.2 |
| 比較例 | 5~20 | 0.1~1mm の腐食生 | 32/52割離 腐蝕有り | 11.4 | 13.2 | 11.0 | 24.2 |

第1表の試験及び測定結果に明らかなように、
この発明による樹脂層は、比較例に対して、膜厚
が所要厚みで、かつ格段にすぐれた均一度が得ら
れているため、永久磁石体の酸化が確実に防止さ
れており、磁気特性の劣化がなく、比較例に対し
て磁気特性の向上が著しいことが分る。

出願人 住友特殊金属株式会社

代理人 押 田 良 久

